

PCT/JP00/06093  
19.10.00

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6093

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

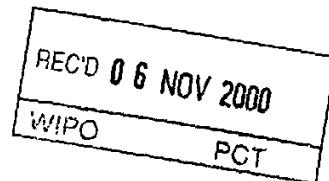
2000年 3月13日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-068866

出 願 人  
Applicant(s):

三菱レイヨン株式会社



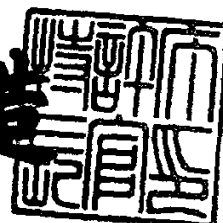
4

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083055

【書類名】 特許願

【整理番号】 P991474

【提出日】 平成12年 3月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
中央技術研究所内

【氏名】 福場 芳則

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
中央技術研究所内

【氏名】 入江 菊枝

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
中央技術研究所内

【氏名】 奥村 淳

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
中央技術研究所内

【氏名】 秋田 隆

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
中央技術研究所内

---

【氏名】 隅 敏則

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区港南 1 - 6 - 4 1 三菱レイヨン株式会社内

【氏名】 佐々木 茂明

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第255802号

【出願日】 平成11年 9月 9日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704080

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブル、並びにプラスチック光ファイバの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が〔（芯材のガラス転移温度）－35〕℃以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

【請求項 2】 90℃で65時間加熱したときの収縮率が2%以下であることを特徴とする請求項 1 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 3】 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体からなる請求項 1 又は 2 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 4】 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が $2.0 \times 10^{-4}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 5】 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が $1.5 \times 10^{-4}$ 以上であり、かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が〔（芯材のガラス転移温度）－20〕℃以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

【請求項 6】 90℃で65時間加熱したときの収縮率が0.5%以下である請求項 5 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブル。

【請求項 8】 請求項 7 記載のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブル。

【請求項 9】 溶融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を $0.5 \leq y \leq 1.2$ とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ 〔 $T_{gc}$ ：芯材のガラス転移温度、

x : 熱処理温度(℃)、y : 熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項10】 芯材としてメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体を用いる請求項9記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項11】 プラスチック光ファイバの芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、前記の加熱延伸を芯部の複屈折率の絶対値が $3 \times 10^{-4}$ 以上になるように行い、前記の熱処理を、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を1以下とし、 $x \leq (T_{gc} + 20)^\circ\text{C}$  [ $T_{gc}$ : 芯材のガラス転移温度、x : 熱処理温度(℃)]を満たす条件で行うことを特徴とする請求項9に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項12】 前記加熱条件で、2回以上、熱処理する工程を有することを特徴とする請求項9、10又は11記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項13】 請求項9～12のいずれか1項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバを、[(芯材のガラス転移温度) + 8]℃以下の温度で熱処理することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項14】 請求項9～13のいずれか1項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバであって、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[(芯材のガラス転移温度) - 35]℃以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

【請求項15】 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が $2.0 \times 10^{-4}$ 以下であることを特徴とする請求項14記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項16】 請求項9～13のいずれか1項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバであって、芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が $1.5 \times 10^{-4}$ 以上であり、かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[(芯材のガラス転移温度) - 20]℃以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

【請求項 1 7】 9 0℃で 6 5 時間加熱したときの収縮率が 2 % 以下である請求項 1 4、1 5 又は 1 6 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 1 8】 請求項 1 4 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブル。

【請求項 1 9】 請求項 1 8 記載のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブル、並びにプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、光ファイバとしては、広い波長領域にわたって優れた光伝送を行うことができる無機ガラス系光学繊維が知られており、幹線系を中心として実用化されている。しかしながら、この無機ガラス系光学繊維は、高価であり、加工性が悪く、曲げ応力に弱いという欠点がある。そのため、より安価で、大口径化や端面加工、取り扱いが容易なプラスチック光ファイバが開発され、ライティングや、センサー、通信用として O A や F A 機器間の配線等の分野で実用化されるようになってきている。

【0 0 0 3】

一般にプラスチック光ファイバ（以下「P O F」という。）は、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、あるいはポリスチレンのような、屈折率が大きく且つ光の透過性に優れる重合体を芯材とし、これよりも屈折率が小さく且つ透明な重合体を鞘材とした芯-鞘構造を有する繊維からなる。

【0 0 0 4】

P O F の芯材のうちポリメタクリル酸メチルは、透明性、力学的強度、耐候性に優れるため、高性能 P O F の芯材として工業的規模で用いられている。

【0005】

しかしながら、ポリメタクリル酸メチルのガラス転移温度（以下「T<sub>g</sub>」という。）は100～115℃程度と高くないため、耐熱性の面で用途が限られている。

【0006】

このため、例えば特開昭58-18608号公報では、鞘材の周辺に更に保護層を設けた3層以上の構造を形成して耐熱性を高めることが提案されている。

【0007】

また、特開平5-11128号公報には、延伸後に熱処理を行って直径方向の寸法安定性を付与する技術が開示されている。

【0008】

また、特開平4-16905号公報には、ポリカーボネートを芯材とするPOFにおいて、60～100℃で長時間熱処理することにより伝送損失を改善する方法が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平4-16905号公報に記載の方法は、熱処理温度が芯材のT<sub>g</sub>よりも50℃以上も低く熱処理時間も短いためPOFの耐熱性を向上させることはできない。また、特開昭58-18608号公報に記載の発明では、保護層に用いられる材料の耐熱性を向上させても、使用温度が芯材のT<sub>g</sub>近傍に達すると、芯材自身が熱収縮を起こしてしまうという問題があった。また、特開平5-11128号公報は熱処理に使用する熱処理炉内の構造に関するものであり、所定熱処理温度でPOFを加熱する場合に適切な熱処理時間が設定されていないため、POFの熱収縮の低減効果は十分ではなかった。

【0010】

これら従来のPOFを、自動車などのエンジンルーム、あるいは真夏の自動車内などの高温環境下で光通信やセンサーに使用した場合、熱収縮が発生し、光伝送特性の低下や、コネクタ部等における配線トラブルが発生する。

【0011】

そこで本発明の目的は、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブルを提供すること、並びに耐熱性に優れたプラスチック光ファイバの製造方法を提供することである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が〔（芯材のガラス転移温度）－ 3 5〕℃以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバに関する。

【 0 0 1 3 】

また本発明は、上記本発明のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブルに関する。

【 0 0 1 4 】

また本発明は、上記本発明のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルに関する。

【 0 0 1 5 】

また本発明は、溶融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を 0. 5 以上 1. 2 以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1. 5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5) ^\circ C \leq x \leq (T_{gc} + 110) ^\circ C$  [  $T_{gc}$  : 芯材のガラス転移温度、 $x$  : 熱処理温度(℃)、 $y$  : 熱処理時間(秒) ] を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

【 0 0 1 6 】

また本発明は、上記発明の製造方法において、上記加熱条件で、2 回以上、熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【 0 0 1 8 】



本発明においては、POFの収縮応力発生温度を $(T_{gc} - 35)^{\circ}\text{C}$ 以上とすることによって、耐熱性に優れたPOFを得ることができる(第1の発明)。ここで、 $T_{gc}$ はPOFを構成する芯材のガラス転移温度を示す。

## 【0019】

また本発明においては、上記第1の発明のPOFにおいて、特に、芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とし、この芯部の複屈折率の絶対値を $2.0 \times 10^{-4}$ 以下とすることにより、POFの耐熱性をより向上させることができる。

## 【0020】

さらに本発明においては、上記第1の発明のPOFにおいて、芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とし、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度を $[(\text{芯材のガラス転移温度}) - 20]^{\circ}\text{C}$ 以上とし、かつ芯部の複屈折率の絶対値を $1.5 \times 10^{-4}$ 以上とすることにより、POFの耐熱性をより向上させ、かつ力学的強度の低下を小さくすることができる。

## 【0021】

また本発明においては、溶融紡糸により得られた未延伸状態のPOFを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比(後ローラー周速度/前ローラー周速度)を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$  [ $T_{gc}$ : 芯材のガラス転移温度、 $x$ : 熱処理温度( $^{\circ}\text{C}$ )、 $y$ : 熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理しているため、耐熱性に優れたPOFを得ることができる(第2の発明)。

## 【0022】

さらに、本発明においては、上記第2の発明のPOFの製造方法において、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用い、前記の加熱延伸を芯部の複屈折率の絶対値が $3 \times 10^{-4}$ 以上になるように行い、前記の熱処理を、前後のローラーの周速度比(後ローラー周速度/前ローラー周速度)を1以下とし、 $x \leq (T_{gc} + 20)^{\circ}\text{C}$  [ $T_{gc}$ : 芯材のガラス転移温度、 $x$ : 熱処理温度( $^{\circ}\text{C}$ )]を満たす条件で行うことにより、耐熱性および力学的強度により優れたPOFを得ることができる。

## 【0023】

さらに本発明においては、上記の加熱条件で、2回以上、熱処理することによって、得られるPOFの耐熱性をより向上させることができる（第3の発明）。

#### 【0024】

本発明のPOFの芯材としては、非晶性の透明重合体が好適であり、例えばメタクリル酸メチルの単独重合体、またはメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体が好ましい。更に、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル等のメタクリル酸エステル等の単量体の単位とこれらの単量体と共重合可能な単量体の単位を有する共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸エステル系共重合体、あるいはこれらのポリマーの水素原子の全部あるいは一部が重水素原子で置換された重水素化重合体等が使用可能であり、もちろん、その他の透明重合体、透明ブレンド物も使用可能である。

#### 【0025】

メタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体としては、全単量体単位を100質量%としたとき、70質量%以上のメタクリル酸メチル単位と30質量%以下の他の単量体単位からなる共重合体であることが好ましい。メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体としては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類、耐熱性向上を目的としてN-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド等のマレイミド化合物等の単量体が挙げられる。

#### 【0026】

本発明のPOFの鞘材は、伝送特性の点から好適な材料として、フッ素系メタクリレート単独重合体、フッ素系メタクリレート単位とメタクリル酸エステル系単量体単位を有する共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ化ビニリデン単位を主成分とする共重合体、 $\alpha$ -フルオロメタクリレート系重合体、及びそれらの混合物を挙げることができる。

## 【0027】

本発明のPOFとしては、公知の構造のものが使用され、芯-鞘の2層構造を有するPOF、芯部が屈折率分布を有するようなグレーデッドインデックス型POF、海成分中に芯部と鞘部からなる島成分を複数配置させた海島構造を有する多芯型POF、複数の芯部を鞘部によりひとまとめた構造を有する多芯型POF、芯部あるいは鞘部が多層構造を有し、中心から外周に向かって屈折率が段階的に変化する多層POF等が挙げられる。

## 【0028】

これらPOFの外周に耐溶剤性や耐熱性等の機能を有する保護層を被覆することも可能である。保護層の材料（保護材）としては、力学的強度に優れた材料が好ましく用いられ、特にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体が好ましく用いられる。

## 【0029】

上記のような材料を用いて溶融紡糸されたPOFは、その力学的強度を高めるために加熱延伸される。延伸装置は、例えば前後の2つのローラー間に加熱炉を配置して構成されるものを用いることができる。延伸の際の加熱温度（延伸温度）は、芯材の物性により一概には言えないが、 $(T_{gc}+5)^{\circ}\text{C}\sim(T_{gc}+65)^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $(T_{gc}+10)^{\circ}\text{C}\sim(T_{gc}+60)^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。延伸温度がこのような温度範囲を外れた場合、すなわち $(T_{gc}+5)^{\circ}\text{C}$ 未満の場合にはPOFの延伸が困難になる虞があり、 $(T_{gc}+65)^{\circ}\text{C}$ を超えて大きい場合には、延伸による力学的強度の付与が不十分になる虞がある。芯材がPMMAの場合は、延伸温度は $115^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく $120^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく $125^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、また $185^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく $180^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく $175^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましい。

## 【0030】

また加熱延伸における延伸倍率は、1.1倍～3.5倍（前後のローラーの周速度の比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）が1.1～3.5）が好ましく、1.5倍～3.0倍がより好ましい。このような延伸倍率を外れた場合、すなわち1.1倍未満では延伸による力学的強度の付与が不十分となる虞があり、

3. 5 倍を超えて大きい場合は均一な延伸が困難になる虞がある。

【 0 0 3 1 】

このように、POFの製造においては、力学的強度を向上させるため、延伸操作を行うのが一般的である。しかしながら、POFの延伸により分子は配向するが、一方で配向とは異なる応力（歪み）が残留し凍結される。そのため、POFがT<sub>gc</sub>近傍の温度付近に加熱されるに従い、凍結された残留応力（歪み）が開放されてPOFが大きく収縮してしまう。

【 0 0 3 2 】

このようなPOFに残留する応力（歪み）の程度は熱機械測定により知ることができる。すなわち、一定の速度で昇温しながらPOFの熱機械測定を行うと、ある温度から凍結された残留応力が解放することにより収縮応力が発生する。ここで、残留応力が少ないPOFほど収縮応力発生温度が高温側へシフトするので、収縮応力発生温度が高いPOFは熱収縮率が小さく耐熱性に優れるPOFである。

【 0 0 3 3 】

本発明においては、例えばPOFを所定条件で熱処理することによりPOFから残留応力を除去することにより、POFの熱収縮を低下させ耐熱性を向上させている。

【 0 0 3 4 】

本発明のPOFは、熱機械（TMA）測定による収縮応力発生温度が（T<sub>gc</sub> - 35）℃以上である（第1の発明）。このようなPOFは熱収縮率が低く、結果として優れた耐熱性を示す。収縮応力発生温度は高いほどよいが、通常T<sub>gc</sub>以下である。POFは、自動車の室内配線等の用途に適用する場合、少なくとも90℃における耐熱性が要求されるが、本発明のようにPOFの収縮応力発生温度を（T<sub>gc</sub> - 35）℃以上とすることにより、90℃、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下という優れた耐熱性を備えたPOFを得ることができる。

【 0 0 3 5 】

なお、収縮応力発生温度は、図1に示す収縮応力曲線から後述のようにして求められる。また、TMA測定は昇温速度により微妙に変化するので、本発明では

5℃/分、 $2.2 \times 10^5$  Pa の一定荷重で測定するものとする。

【0036】

本発明のPOFの耐熱性の指標である熱収縮率は、POFの長手方向の収縮率であり、この熱収縮率が小さいほど耐熱性に優れたPOFである。この熱収縮率の測定は次のようにして行う。予めPOFに50cm ( $L_0$ ) 間隔で目印を付け、このPOFを、90℃に設定した乾熱乾燥器内に、乾燥器内壁面や棚等に触れないように吊し、65時間後、このPOFを取り出して、室温(20℃)まで放冷して目印の間隔( $L_1$ )を測定し、 $L_0$ 及び $L_1$ から下記式を用いて熱収縮率を算出する。

【0037】

$$\text{熱収縮率 (\%)} = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$$

【0038】

また本発明においては、POFの芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とし、芯部の複屈折率の絶対値を $2.0 \times 10^{-4}$ 以下とすることにより、POFの熱収縮率を低下させ、結果として優れた耐熱性を示すPOFを得ることができる。

【0039】

前述のように、POFに力学的強度を付与するためには加熱延伸が行われる。POFの延伸による芯部の分子配向の指標として芯部の複屈折率が挙げられ、材料により正の場合と負の場合があるが、その絶対値が大きいほど分子が配向していることになり、POFの力学的強度が高くなる。しかしながら、複屈折率が大きくなるに従って、POFの耐熱性を低下させるPOF中に凍結された残留応力(歪み)も増加する。本発明においては、POFの芯部の複屈折率を調整することにより、このPOF内に残留した歪みを緩和させ、POFの耐熱性を向上させることができる。芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とするPOFでは、複屈折率の絶対値が $2.0 \times 10^{-4}$ 以下になると、熱収縮率が小さくなり、耐熱性が向上する。芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とする本発明のPOFは、芯材の複屈折率の絶対値が $2.0 \times 10^{-4}$ 以下であることが好ましく、 $0.5 \times 10^{-4}$ 以上 $2.0 \times 10^{-4}$ 以下であることがより好ましい。芯材の複屈折率の絶対値が $0.5 \times 10^{-4}$ 未満になると、力学的強度が低下するおそれがある。

## 【0040】

芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が  $2.0 \times 10^{-4}$  以下の POF は、用いるメタクリル酸メチル単独重合体の物性にもよるが、例えば、POF に後述の熱処理を施すことにより得ることができる。なお、複屈折率は、後述のようにして測定する。

## 【0041】

上記のように、POF は、延伸によって POF に分子配向を付与して芯部の複屈折率を高めることにより力学的強度を向上させることができる一方で熱収縮が大きくなる。本発明においては、また、芯部の複屈折率および POF の熱収縮応力発生温度を所定の範囲とすることにより、熱収縮を小さくすることができ、かつ力学的強度の低下を少なくすることができる。例えば、芯部がメタクリル酸メチル単独重合体からなる POF においては、複屈折率の絶対値を  $1.5 \times 10^{-4}$  以上とし、かつ TMA 測定による収縮応力発生温度が  $(T_{gc} - 20)^\circ\text{C}$  以上とすることにより、十分な力学的強度と熱収縮特性を POF に付与することができる。POF の収縮応力発生温度が高いほど、複屈折率の絶対値を高く設定できるが、通常、 $5 \times 10^{-4}$  以下に設定される。このような POF は、 $90^\circ\text{C}$ 、65 時間の耐熱性試験での熱収縮率を 0.5% 以下とすることができ、また、POF の外周部にポリエチレンから構成される被覆層を配置して外径 2.2 mm（被覆層の厚さ 0.6 mm）の POF ケーブルとして測定した耐繰り返し屈曲回数を 10000 回以上とすることができ、なお、この耐繰り返し屈曲回数は、後述する方法により測定され、耐繰り返し屈曲回数が大きいほど、力学的強度に優れた POF である。

## 【0042】

本発明の POF の製造方法（第 2 の発明）では、延伸された POF を、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を 0.5 以上 1.2 以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$  を満たす加熱条件で熱処理を行う。これにより、POF 内で凍結され残留した内部応力（歪み）の一部が緩和され、このような熱処理を行っていない POF と比較して熱収縮率が小さい耐熱性に優れた POF を得ることができる。

。本発明の製造方法により、収縮応力発生温度が  $(T_{gc} - 35)^{\circ}\text{C}$  以上の POF を得ることができ、また、 $90^{\circ}\text{C}$ 、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下の POF を得ることができる。さらに、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、芯部の複屈折率の絶対値が  $2.0 \times 10^{-4}$  以下の POF を得ることができる。

## 【0043】

ここで、周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）が1未満で小さいということはPOFを大きく収縮させることになる。収縮を大きくしすぎると、延伸によって付与した分子配向が低下し、POFの力学的強度が低下する虞があること、収縮を大きくするには長時間を要し、生産性が低下する虞があること、この長時間の間  $(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C}$  以上の高温で加熱されるためにさらに力学的強度が低下する虞があること等の点から周速度比は0.5以上とされる。一方、周速度比が1.2を超える場合は本発明による耐熱性の向上効果が十分に発現しない。

## 【0044】

また本発明において、熱処理は、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$  を満たす加熱条件で行う。熱処理温度  $x$  がこのような温度範囲を外れた場合、 $(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C}$  未満のときは温度が低くなるほど熱処理による耐熱性の向上効果が十分ではなくなり、一方  $(T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$  を超えて大きいときは、延伸によって付与された力学的強度が低下してしまう虞がある。熱処理温度  $x$  は、 $(T_{gc} + 90)^{\circ}\text{C}$  以下であることが好ましく、 $(T_{gc} + 75)^{\circ}\text{C}$  以下であることがより好ましい。また、熱処理温度  $x$  は、 $T_{gc}$  以上であることが好ましく、 $(T_{gc} + 15)^{\circ}\text{C}$  以上であることがより好ましい。芯材がポリメタクリル酸メチルの場合には、熱処理温度  $x$  は、 $110^{\circ}\text{C}$  以上が好ましく  $115^{\circ}\text{C}$  以上がより好ましい。また  $200^{\circ}\text{C}$  以下が好ましく  $190^{\circ}\text{C}$  以下がより好ましい。一方、熱処理時間  $y$  が、4秒未満であると熱処理による耐熱性の向上効果が不十分となり、 $(-1.5x + 330)$  秒を超えて大きい場合は延伸によって付与された力学的強度が低下してしまう。なお、本発明において熱処理時間は、下記式により算出される。

## 【 0 0 4 5 】

熱処理時間 (分) =  $2 s / (v_1 + v_2)$

ここで、 $s$  は加熱炉の炉長 (m)、 $v_1$  は前ローラーの周速度 (m/分)、 $v_2$  は後ローラ周速度 (m/分) である。

## 【 0 0 4 6 】

熱処理を行う際の加熱炉は、POFの損傷を防ぐためには、非接触加熱炉が好ましく用いられ、加熱媒体として熱風を用いた加熱炉や、加圧水蒸気などを用いた湿熱加熱炉を用いることができる。

## 【 0 0 4 7 】

また、本発明の製造方法においては、芯材をメタクリル酸メチル単独重合体から構成し、POFの加熱延伸を芯部の複屈折率の絶対値が  $3 \times 10^{-4}$  以上になるように行い、その後に行う熱処理において、前後のローラーの周速度比 (後ローラー周速度/前ローラー周速度) を 1 以下とし、熱処理温度を  $(T_{gc} + 20)^\circ\text{C}$  以下とすることが好ましい。加熱延伸は、その後に行う熱処理への負荷の点から、芯部の複屈折率の絶対値が  $6 \times 10^{-4}$  以下となるように行うことが好ましい。加熱延伸されたPOFの芯部の複屈折率の絶対値を  $3 \times 10^{-4}$  以上とすることにより、加熱延伸による分子配向を十分に付与することができ、その後に行う熱処理時の前後のローラーの周速度比を 1 以下とすることにより収縮応力発生温度を高め熱収縮を小さくすることができ、熱処理温度を  $(T_{gc} + 20)^\circ\text{C}$  以下と比較的低く設定することにより熱処理による分子配向の低下を極力小さくすることができる。すなわち、このような条件で加熱延伸および熱処理を行うことにより、十分な力学的強度と熱収縮特性をPOFに付与することができ、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が  $(T_{gc} - 20)^\circ\text{C}$  以上であり、かつ芯部の複屈折率の絶対値が  $1.5 \times 10^{-4}$  以上のPOFを得ることができる。さらに、上記条件でPOFを製造することにより、 $90^\circ\text{C}$ 、65時間の耐熱性試験でのPOFの熱収縮率が 0.5% 以下であり、POFの外周部に被覆層を配置して測定した耐繰り返し屈曲回数を 10000 回以上とすることができる。

## 【 0 0 4 8 】

本発明においては、POFに  $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$  以上  $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$  以下



、好ましくは $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.3 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながらPOFを熱処理することが好ましい。張力が $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ より小さい場合、熱処理時にPOFが熱処理装置に接触するなど熱処理が安定に行えなくなるおそれがあり、 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ より大きい場合には、熱処理による耐熱性の改善効果が不十分となるおそれがある。熱処理時の張力は、熱処理温度、熱処理に用いる熱媒体の流速、熱処理時の加熱炉の前後のローラの周速度の比（後ローラ周速度／前ローラ周速度）などを適切な値に設定することにより調整することが可能である。

## 【0049】

上述の製造方法は、延伸工程と熱処理工程とを連続プロセスで行ってもよい。また、延伸されたPOFを一旦ボビンなどに巻き取った後、別途熱処理してもよい。

## 【0050】

また本発明のPOFの製造方法では、上記の製造方法（第2の発明）の前記加熱条件で、2回以上、熱処理を行うことが好ましい（第3の発明）。これにより、POF内で凍結され残留した歪み（内部応力）の一部が緩和され、このような熱処理を行っていないPOF、又は一度だけ熱処理したPOFと比較して、熱収縮率が小さい耐熱性に優れるPOFを得ることができる。この場合の熱処理温度 $x$ は、 $T_{gc}$ ℃以上であることが好ましい。本発明の方法（第3の発明）により製造されたPOFは、収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 35)$ ℃以上になるように製造した場合、90℃、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下、好ましくは1.5%以下を達成できる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、芯部の複屈折率の絶対値が $2.0 \times 10^{-4}$ 以下のPOFを得ることができる。

## 【0051】

上述の加熱条件を満たす熱処理は、好ましくは2回以上6回以下行う。熱処理を2回以上とすることにより、加熱炉長を長くすることなく十分に加熱を行うことができる。熱処理回数を6回以下とすることにより、装置の構成が比較的簡易なものとなる。この熱処理は、同じ条件を繰り返してもよいし、異なる条件で行

ってもよい。熱処理の際に用いられる加熱炉や熱処理の際の加熱条件は、前記製造方法（第2の発明）と同様であり、熱処理の回数等に応じて適宜設定される。

【0052】

本発明の製造方法においては、延伸工程と熱処理を連続プロセスで行ってもよいし、延伸工程と1回目の熱処理を連続プロセスで行い、2回目以降の熱処理は、POFを一旦ボビンなどに巻き取った後、別途熱処理してもよいし、または、延伸されたPOFを一旦ボビンに巻き取った後に1回目以後の熱処理を行ってもよい。あるいは、延伸されたPOFを同じ熱処理装置の中を複数回往復する方法も可能である。

【0053】

以上に説明したPOFの製造方法（第2及び第3の発明）により得られたPOFを、さらに（ $T_{gc} + 8^{\circ}\text{C}$ ）以下の温度で熱処理、好ましくはバッチ式の定長熱処理を実施することにより、更なる耐熱性の向上が可能である。

【0054】

この場合の熱処理は、乾熱熱風式、真空加熱式、湿熱加熱式など、公知の方法を用いることができる。熱処理温度は、熱処理するPOFの材料に応じて適宜設定され、（ $T_{gc} - 30$ ）以上が好ましく（ $T_{gc} - 25$ ） $^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく（ $T_{gc} - 15$ ） $^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、また（ $T_{gc} + 8$ ） $^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく（ $T_{gc} + 5$ ） $^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく（ $T_{gc} + 3$ ） $^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましい。特に、芯材がメタクリル酸メチル単独重合体の場合は、 $85^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく $90^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく $100^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、また（ $T_{gc} + 8$ ） $^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく（ $T_{gc} + 5$ ） $^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく（ $T_{gc} + 3$ ） $^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましい。熱処理温度が高すぎると、例えば $T_g$ よりも $10^{\circ}\text{C}$ 以上高い温度で数時間以上の熱処理をおこなうと、温度が高くなるにつれて、また時間が長くなるにつれて、延伸により付与された力学的強度が低下してしまう虞があり、熱処理温度が低すぎると耐熱性の向上効果が不十分となる虞がある。

【0055】

熱処理の時間は適宜選択されるが、熱処理温度が低い場合は、熱処理の効果が得られるまでに、非常に長い時間、例えば2～3日を要する場合もある。熱処理

温度がガラス転移温度近傍のときは、半日でも効果が現れる。

【0056】

以上に説明した本発明のPOF（第1の発明）、並びに本発明のPOFの製造方法（第2及び第3の発明）により製造されたPOFは、その外周に被覆層を配置してPOFケーブルとして使用することができる。被覆層を構成する材料としては、従来使用されているナイロン12、ポリ塩化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリエチレン、ポリウレタン、ペルブレン等を用いることができる。

【0057】

また、POFケーブルの先端にプラグを配置して、プラグ付きPOFケーブルとして使用することができる。プラグとしては公知のものが使用可能である。

【0058】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中で用いた評価方法および製造装置は以下の通りである。図1の横軸および縦軸においては矢印の先端方向がより大きな値を示す。

【0059】

<熱機械測定（TMA）>

測定装置としてセイコーインスツルメンツ（株）製TMA-SSを使用した。測定条件は、昇温速度を5℃/分に設定し、 $2.2 \times 10^5$  Paの一定荷重での収縮応力を測定した。収縮応力発生温度は、図1に示すように、応力が減少から増加に転じる位置における傾き0の接線と、応力が増加に転じた後傾きが最大になる点で引いた接線との交点とした。

【0060】

<ガラス転移温度の測定>

セイコーインスツルメンツ（株）製DSC-220を使用した。サンプルを昇温速度：10℃/分で200℃まで昇温し10分間保持して溶融させた後20℃まで急冷し、再び昇温速度：10℃/分で昇温し、この時の発熱および吸熱挙動を示すDSC曲線から図2のように、ガラス転移の階段状の変化部分よりも低温側

のベースラインを高温側に延長して得られる直線と、ガラス転移の階段状変化部分のDSC曲線の勾配が最大となる点におけるDSC曲線の接線の交点をガラス転移温度とした（日本熱測定学会編「新熱分析の基礎と応用」（1989年）、（株）リアライズ社発行、第54頁などを参照）。

## 【0061】

## ＜複屈折率の測定＞

POFをジメチルスルフォキシド等の溶剤中に浸漬して鞘層や保護層を除去して芯部を露出させ、室温で偏光顕微鏡（ニコン製、偏光顕微鏡OPTIPHOT I-POL）にてセナルモン型コンペンセーターを用いて、芯部の複屈折率を測定した。鞘層や保護層にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体を使用している場合は、POFをジメチルスルフォキシドに室温（20℃）で約10秒間浸漬することにより容易に鞘や保護層を除去することができる。

## 【0062】

## ＜製造装置＞

本発明で用いられる製造装置の一例を図3に示す。同図において、1、2、3、4はそれぞれニップローラーであり、7で示されるPOFを一定速度で送り出したり、引き取る機能を有する。5、6は、それぞれ加熱炉であり、熱風を用いて炉内のPOFが加熱される。溶融紡糸された未延伸POFは、ローラー1とローラー2の周速度を調整して所定の周速度比に設定して延伸され、次いで、ローラー3とローラー4のローラー間で熱処理が行われる。この製造装置は、前段の延伸装置と後段の熱処理装置が直列に設置されてなるが、延伸装置と熱処理装置は別々に設置してもよい。また、2回以上熱処理をする場合は、さらにこの装置の後段に熱処理装置を配列してもよい。

## 【0063】

## ＜耐繰り返し屈曲回数の測定＞

耐繰り返し屈曲回数は図4に示す繰り返し屈曲試験装置にて測定した。2.3mmの隙間で隔てられた半径15mmの2つのロール9の間に、直径2.2mmのPOFケーブル8を垂らし、一端に質量0.5kgの重り10を取り付け、他端を保持金具13によって、図4中の点Oを中心とし、2つのロール9の上部に

形成される仮想半円に沿って保持金具 1 3 を移動させるアームに取り付ける。ここで、点 O は 2 つのロールの上部を結ぶ直線と 2 つのロールの対称軸との交点となる位置にある点である。つまり、アームは、点 O を中央にして垂直位置から一方のロール 9 側に 9 0 度倒れ、次に垂直位置に戻り、他方のロール 9 側に 9 0 度倒れ垂直な位置に戻るといった動作を繰り返す。この往復動作を 1 回として数え、1 分当たり 3 0 回 P O F ケーブルを繰り返し屈曲させる。この P O F ケーブル 8 の一端には光源が配置され、他端には光検出器が配置される。光源には波長 6 6 0 n m の L E D 1 1 を用い、光検出器には光パワーメータ 1 2 を用いる。P O F ケーブル 8 は、光パワーメータ 1 2 からロール 9 までの長さが 1 . 5 m、ロール 9 から L E D 1 1 までの長さが 3 . 5 m となるように配置する。この試験における耐繰り返し屈曲回数は、光パワーメータにより検出される光量値が初期値より 1 d B ダウンした際の P O F ケーブルの屈曲回数とする。実施例においては、それぞれ試験数 5 本の平均値を耐繰り返し屈曲回数として示した。

## 【 0 0 6 4 】

## (比較例 1)

芯材には、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。芯材の T g は 1 1 2 ℃ (D S C 法、昇温速度 : 1 0 ℃ / 分) であった。鞘材には、フッ化ビニリデン / テトラフルオロエチレン = 8 0 / 2 0 (モル %) の共重合体を用いた。

## 【 0 0 6 5 】

これらの重合体を用いて、溶融紡糸法にて、芯-鞘からなる未延伸 P O F を作製した。得られた未延伸 P O F を、1 5 0 ℃ に設定した炉長 3 m の非接触加熱炉 5 およびローラー 1 とローラー 2 からなる延伸装置 (図 3 における前段の装置のみ使用) で、ローラー周速度比 (ローラー 2 周速度 / ローラー 1 周速度) = 2 .

0 に設定して P O F を延伸し、ファイバー径 7 5 0 μ m の芯-鞘から成る P O F を得た。

## 【 0 0 6 6 】

この P O F について TMA 測定を行って収縮応力発生温度を決定した。得られた P O F の熱収縮率および収縮応力発生温度を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 7 】

(実施例 1 ～ 7、比較例 2 ～ 5)

図 3 に示す装置を用いて、比較例 1 と同様にして前段の延伸装置により延伸された P O F を一旦ボビンに巻き取った後、炉長 3 m の非接触加熱炉 6 およびローラー 3 とローラー 4 からなる熱処理装置 (図 3 における後段の装置) で、ローラー周速度比 (ローラー 4 周速度 / ローラー 3 周速度) = 1. 0 に設定し、表 1 に示す温度および時間の条件で熱処理した。ファイバー径 7 5 0  $\mu$  m の芯-鞘から成る P O F を得た。得られた P O F の熱収縮率および収縮応力発生温度を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 8 】

なお表 1 において、熱処理条件が、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5) ^\circ C \leq x \leq (T_{gc} + 110) ^\circ C$  ( $T_{gc}$ : 芯材のガラス転移温度、 $x$ : 熱処理温度 ( $^\circ C$ )、 $y$ : 熱処理時間 (秒)) を満たす場合は O、満たさない場合は X とした。

## 【 0 0 6 9 】

本発明の方法 (第 2 の発明) により得られた P O F、すなわち上記熱処理条件を満たす P O F は、収縮応力発生温度が  $(T_{gc} - 35) ^\circ C$  以上、すなわち  $77 ^\circ C$  以上であり、熱収縮率の値が 2 % 以下と比較例の P O F よりも小さく、耐熱性に優れていた。

## 【 0 0 7 0 】

【表 1】

	熱処理条件		熱収縮率(%)	収縮応力発生 温度(℃)	熱処理条件
	温度(℃)	時間(秒)			
比較例 1	—	—	2. 4	73	—
比較例 2	145	3	2. 1	76	×
実施例 1	145	6	2. 0	79	○
実施例 2	145	10	1. 7	80	○
実施例 3	145	15	1. 2	84	○
実施例 4	145	30	1. 0	85	○
比較例 3	165	3	2. 2	76	×
実施例 5	165	6	1. 9	77	○
実施例 6	165	9	1. 5	80	○
比較例 4	185	3	2. 3	76	×
実施例 7	185	5	1. 5	78	○
比較例 5	190	3	2. 2	74	×

## 【0071】

(比較例 6)

ローラーの周速度比（ローラー 2 周速度／ローラー 1 周速度）＝3. 0 に設定した点を除いて比較例 1 と同様に POF を製造し、ファイバー径 1 0 0 0  $\mu$  m の芯-鞘から成る POF を得た。得られた POF の熱収縮率を表 2 に示す。

## 【0072】

(実施例 8～13)

炉長 3 m の非接触加熱炉 6 の温度を 1 6 5 ℃、ローラー周速度比（ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度）＝1. 0、熱処理時間が 1 0 秒になるようにローラー周速度を設定して、比較例 6 で得られた POF の熱処理を行い、ボビンに巻き取った（実施例 8）。さらに実施例 8 で得られた POF を実施例 8 と同じ条件で熱処理を行い（図 3 における後段の装置のみを使用）、得られた POF をボビンに巻き取った（実施例 9）。このように実施例 8 と同じ条件で表 2 に示す回数の熱処理を繰り返して、さらに熱処理回数の異なる POF を得た（実施例 1 0～1 3）。

## 【 0 0 7 3 】

得られた P O F の熱収縮率を表 2 に示す。表 2 から明らかなように、熱処理を 2 回以上繰り返すことにより、より熱収縮率の小さい、耐熱性に優れた P O F を得ることができた。

## 【 0 0 7 4 】

【表 2】

	熱処理回数	熱収縮率(%)
比較例 6	—	2. 1
実施例 8	1	1. 6
実施例 9	2	1. 3
実施例 10	3	1. 2
実施例 11	4	1. 0
実施例 12	5	0. 9
実施例 13	6	0. 8

## 【 0 0 7 5 】

(実施例 1 4、1 5、1 6)

実施例 8 で得られた P O F を、同様に市販の乾熱乾燥器を用いて、9 0℃で 2 0 時間のバッチ式の定長熱処理を行った(実施例 1 4)。同様に、実施例 1 0、1 3 によって得られた P O F について、それぞれバッチ式の定長熱処理を行った(実施例 1 5、1 6)。結果を表 3 に示す。このバッチ式の定長熱処理によってさらに熱収縮率の小さい、耐熱性に優れた P O F を得ることができた。

## 【 0 0 7 6 】

【表 3】

	熱収縮率%	熱 処 理 条 件
実施例 14	0.5	実施例 8 の POF を 90℃、20 時間定長熱処理
実施例 15	0.4	実施例 10 の POF を 90℃、20 時間定長熱処理
実施例 16	0.3	実施例 13 の POF を 90℃、20 時間定長熱処理

## 【 0 0 7 7 】



以上から、本発明の方法（第2の発明）により得られたPOF、すなわち上記熱処理条件を満たすPOFは、収縮応力発生温度が（ $T_g - 35$ ）℃以上、すなわち77℃以上であり、比較例のPOFよりも収縮率が小さく、その収縮率の値も2%以下と小さく、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。また、さらに定長熱処理を行うことにより、より熱収縮率の小さい耐熱性に優れたPOFを得ることができることがわかる。

## 【0078】

（実施例17、18）

芯材には、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。芯材の $T_g$ は112℃（DSC法、昇温速度：10℃/分）であった。鞘材には、2, 2, 2-トリフルオロメチルメタクリレート51質量部と1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロデシルメタクリレート30質量部とメチルメタクリレート18質量部とメタクリル酸1質量部との共重合体を用いた。保護層の材料としては、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン=80/20（モル%）の共重合体を用いた。

## 【0079】

これらの重合体を用いて、溶融紡糸法にて、芯-鞘-保護層からなる未延伸POFを作製した。得られた未延伸POFを、160℃に設定した炉長2.5mの非接触加熱炉5およびローラー1とローラー2からなる延伸装置（図3における前段の装置のみを使用）で、ローラー周速度比（ローラー2周速度/ローラー1周速度）=2.7に設定してPOFを延伸し、ファイバー径1000μmの芯-鞘-保護層から成るPOFを得た。

## 【0080】

得られたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、図3に示す後段の装置を用いて、炉長2.5mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置により、熱処理温度、ローラー周速度比（ローラー4周速度/ローラー3周速度）および熱処理時間をそれぞれ表4に示すとおりとして熱処理を行い、ファイバー径1000μmの芯-鞘-保護層から成るPOFを得た。得られたPOFの複屈折率および熱収縮率を表4に示す。

## 【 0 0 8 1 】

表 4 から明らかなように、複屈折率の絶対値が  $2.0 \times 10^{-4}$  以下であり、耐熱性に優れた P O F を得ることができた。

## 【 0 0 8 2 】

【表 4】

	熱 処 理 条 件					複屈折率の 絶対値 ( $\times 10^{-4}$ )	熱収縮率 (%)
	ローラー3周速度 (m/分)	ローラー4周速度 (m/分)	ローラー周速度比	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	熱処理時間 (秒)		
実施例17	2.5	2.5	1.0	145	60	1.240	0.4
実施例18	5	4.25	0.85	145	32	0.854	0.2

## 【 0 0 8 3 】

## (比較例 7)

非接触加熱炉を  $135^{\circ}\text{C}$  に設定し、ローラー周速度比 (ローラー 2 周速度 / ローラー 1 周速度) = 2.5 に設定して延伸した以外は比較例 1 と同様にしてファイバー径  $1000\mu\text{m}$  の芯-鞘から成る P O F を得た。得られた P O F の複屈折率および熱収縮率を表 5 に示す。

## 【 0 0 8 4 】

## (実施例 19 ~ 22)

図 3 に示す装置を用いて、その前段の延伸装置により比較例 7 と同様にして延伸された P O F を、炉長 3 m の非接触加熱炉 6 およびローラー 3 とローラー 4 からなる熱処理装置により、処理温度、ローラー周速度比 (ローラー 4 周速度 / ローラー 3 周速度) および熱処理時間をそれぞれ表 5 に示すとおりとして熱処理を行い、ファイバー径  $1000\mu\text{m}$  の芯-鞘から成る P O F を得た。得られた P O F の複屈折率および熱収縮率を表 5 に示す。

## 【 0 0 8 5 】

表 5 から明らかなように、複屈折率の絶対値が  $2.0 \times 10^{-4}$  以下であり、収縮率が小さく耐熱性に優れた P O F を得ることができた。

## 【 0 0 8 6 】

## (実施例 23、24)

比較例 7 と同様延伸して得られた P O F を一旦ボビンに巻き取った後、図 3

に示す炉長 3 m の非接触加熱炉 6 およびローラー 3 とローラー 4 からなる熱処理装置を用いて、熱処理温度、ローラー周速度比（ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度）および熱処理時間をそれぞれ表 5 に示すとおりとして熱処理を行い、ファイバー径 1 0 0 0  $\mu$  m の芯-鞘から成る P O F を得た。得られた P O F の複屈折率および熱収縮率を表 5 に示す。

【 0 0 8 7 】

表 5 から明らかなように、複屈折率の絶対値が  $2.0 \times 10^{-4}$  以下であり、収縮率が小さく耐熱性に優れた P O F を得ることができた。

【 0 0 8 8 】

【表 5】

	熱 処 理 条 件					複屈折率の 絶対値 ( $\times 10^{-4}$ )	熱収縮率 (%)
	ローラー3周速度 (m/分)	ローラー4周速度 (m/分)	ローラー周速度比	温度 ( $^{\circ}$ C)	熱処理時間 (秒)		
比較例 7	—	—	—	—	—	4.952	1.4
実施例 19	6.8	6.12	0.9	150	28	1.920	0.44
実施例 20	6.8	6.8	1.0	160	26	1.360	0.34
実施例 21	6.8	6.46	0.95	160	27	1.256	0.26
実施例 22	6.8	6.12	0.9	160	28	1.139	0.24
実施例 23	16	14.4	0.9	170	12	1.864	0.62
実施例 24	20	18	0.9	180	10	1.850	0.58

【 0 0 8 9 】

(比較例 8)

非接触加熱炉 5 を 1 3 5  $^{\circ}$ C に設定し、ローラー周速度比（ローラー 2 周速度／ローラー 1 周速度）= 2.0 に設定して P O F を延伸した以外は比較例 1 と同様にしてファイバー径 1 0 0 0  $\mu$  m の芯-鞘から成る P O F を得た。得られた P O F の熱収縮率を表 6 に示す。

【 0 0 9 0 】

(実施例 2 5、2 6)

図 3 に示す装置を用いて、その前段の延伸装置により比較例 8 と同様にして延伸された P O F を、炉長 3 m の非接触加熱炉 6 およびローラー 3 とローラー 4 からなる熱処理装置により、表 6 に示す熱処理温度、ローラー周速度比（ローラー

4 周速度／ローラー 3 周速度) および熱処理時間をそれぞれ表 6 に示すとおりとして熱処理を行った。得られた P O F の熱収縮率を表 6 に示す。

【 0 0 9 1 】

【表 6】

	熱 処 理 条 件					熱収縮率 (%)
	ローラー3周速度 (m/分)	ローラー4周速度 (m/分)	ローラー周速度比	温度 (℃)	熱処理時間 (秒)	
比較例 8	—	—	—	—	—	1.6
実施例 25	3.4	3.06	0.9	115	56	0.5
実施例 26	3.4	3.06	0.9	110	56	0.4

【 0 0 9 2 】

(実施例 2 7 ～ 2 9)

図 3 に示す前段の製造装置を用いた加熱延伸を、非接触加熱炉の温度を 1 4 0 ℃、ローラーの周速度比 (ローラー 2 周速度／ローラー 1 周速度) を 2. 0 に設定して行い、複屈折率の絶対値が  $5. 9 1 2 \times 1 0^{-4}$  である P O F を得、この P O F を図 3 の後段に示す製造装置に連続的に供給し、炉長 3 m の非接触加熱炉 6 を 1 3 0 ℃、ローラーの周速度比 (ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度) = 0. 7、ローラー 3 周速度 3. 5 / 分に設定して熱処理を行った点を除いて実施例 1 7 と同様にして芯-鞘-保護層からなる P O F を得た (実施例 2 7)。

【 0 0 9 3 】

また、図 3 に示す前段の製造装置を用いた加熱延伸を、非接触加熱炉 5 の炉長を 3 m、温度を 1 3 5 ℃、ローラーの周速度比を 2. 7 にして行い、複屈折率の絶対値が  $5. 9 1 2 \times 1 0^{-4}$  の P O F を得、図 3 の後段に示す熱処理装置の非接触加熱炉 6 の炉長を 3 m とし、熱処理温度を 1 2 5 ℃、ローラー周速度比 (ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度) = 0. 7、ローラー 3 周速度 3. 5 m / 分に設定して P O F の熱処理を行った点を除いて実施例 1 7 と同様にして芯-鞘-保護層からなる P O F を得た (実施例 2 8)。

【 0 0 9 4 】

さらに、図 3 に示す前段の製造装置を用いた加熱延伸を、非接触加熱炉 5 の炉長を 3 m、温度を 1 4 0 ℃、ローラーの周速度比を 3. 3 にして行い、複屈折率

の絶対値が  $5.833 \times 10^{-4}$  の POF を得、図 3 の後段に示す熱処理装置の非接触加熱炉 6 の炉長を 3 m とし、熱処理温度を 115℃、ローラー周速度比（ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度）= 0.9、ローラー 3 周速度 3.5 m／分に設定して加熱延伸された POF の熱処理を行った点を除いて実施例 17 と同様にして芯-鞘-保護層からなる POF を得た（実施例 29）。

## 【0095】

これらの POF について、TMA 測定、複屈折率測定、熱収縮率測定を行い、また、ケーブル化装置を用いて、溶融したポリエチレンをこの POF の外周部に連続的に 2 層被覆して POF ケーブルを製造し、耐繰り返し屈曲回数を測定した。これらの結果を、表 7 に示す。これらの POF は、複屈折率の絶対値が  $1.5 \times 10^{-4}$  以上であり、かつ収縮応力発生温度が（ $T_g - 20$ ）℃ 以上であるため、力学的特性及び熱収縮特性に優れていた。

## 【0096】

【表 7】

	収縮応力発生温度 (℃)	複屈折率の絶対値	熱収縮率 (%)	耐繰り返し屈曲回数 (回)
実施例 27	98	$2.157 \times 10^{-4}$	0.46	12350
実施例 28	100	$1.880 \times 10^{-4}$	0.37	10240
実施例 29	99	$3.270 \times 10^{-4}$	0.47	18310

## 【0097】

## 【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、熱収縮率が小さく耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブルを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

プラスチック光ファイバの収縮応力発生温度を決定する方法の説明図であり、熱機械測定により得られた温度に対する応力の変化を示すグラフである。

## 【図 2】

芯材の  $T_g$  付近の D S C 曲線の模式図である。

【図 3】

本発明で用いられる製造装置の概略構成図である。

【図 4】

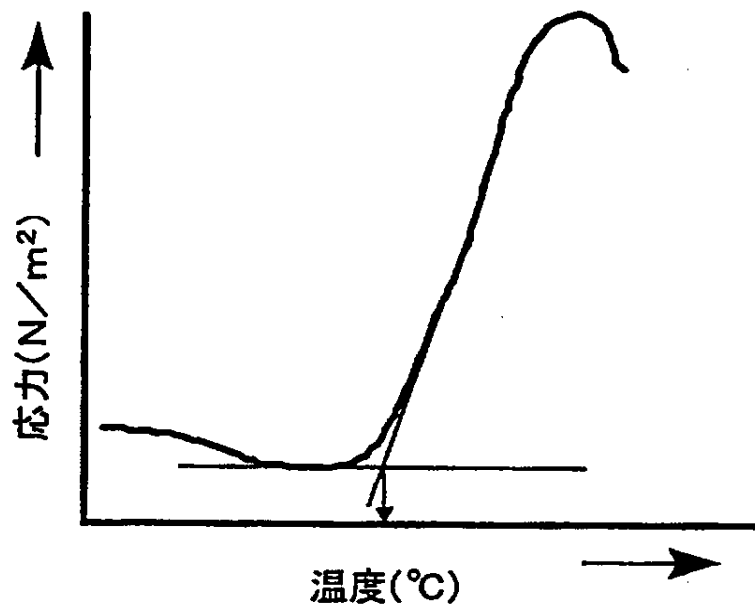
繰り返し屈曲試験装置の概略図である。

【符号の説明】

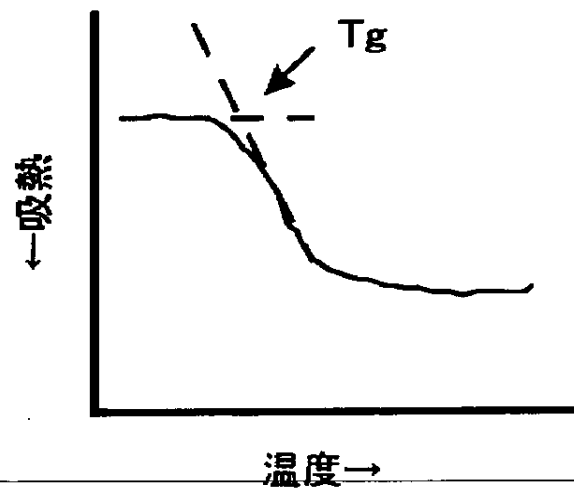
- 1、2、3、4 ニップローラー
- 5、6 加熱炉
- 7 プラスチック光ファイバ
- 8 P O F ケーブル
- 9 ロール
- 10 重り
- 11 L E D
- 12 光パワーメーター
- 13 保持金具

【書類名】 図面

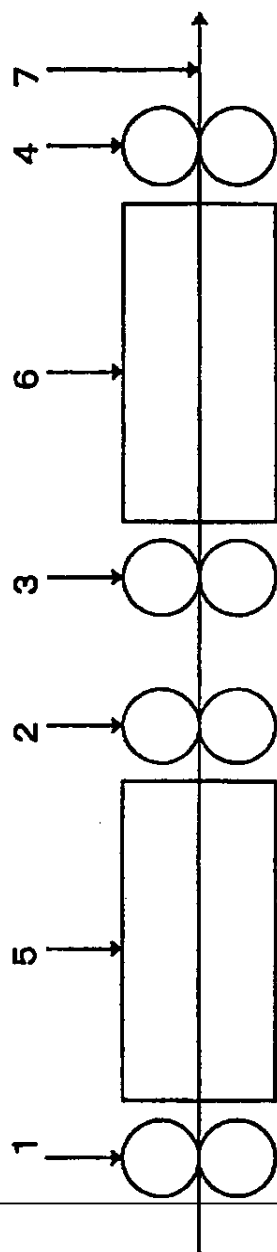
【図 1】



【図 2】

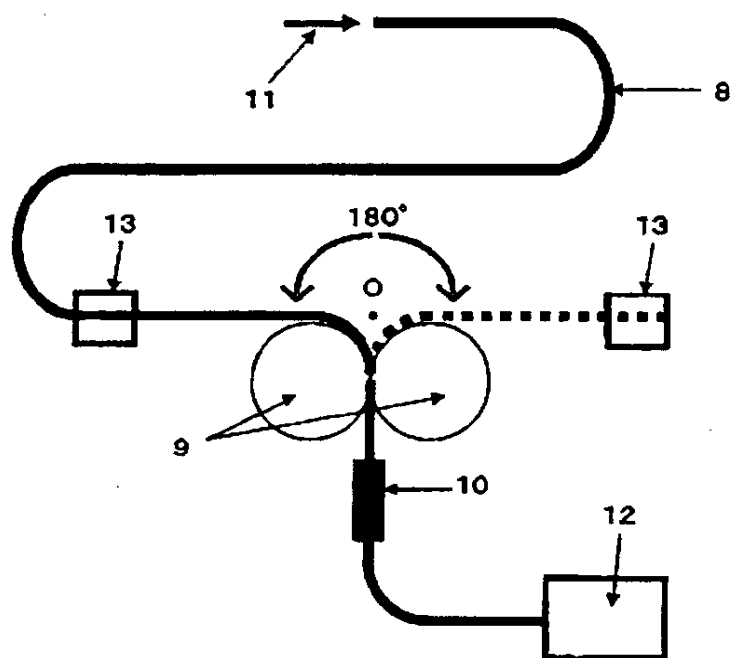


【図 3】





【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱収縮率が小さい、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバを提供する。

【解決手段】 熔融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を  $0.5$  以上  $1.2$  以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$  [ $T_{gc}$ ：芯材のガラス転移温度、 $x$ ：熱処理温度( $^\circ\text{C}$ )、 $y$ ：熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理する。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区港南一丁目6番41号  
氏 名 三菱レイヨン株式会社

